第29卷 第9期
2015年9月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 9
September 2015

费托蜡温拌沥青结合料相容性的评定方法*

刘克非[1] 吴超凡[2,3]

1. 中南林业科技大学土木工程与力学学院 长沙 410004
2. 湖南大学土木工程学院 长沙 410082
3. 湖南省交通科学研究院 长沙 410015

摘 要 用溶解度参数计算、离析软化点差值测试、差示扫描量热分析和原子力显微镜微观扫描等方法对比研究了苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)和费托蜡(Sasobit)改性(温拌)剂与70#A基质沥青间的相容性。结果表明, 溶解度参数δ不能体现分子量对聚合物相容性的影响, 且沥青和某些改性剂均为高分子量的多相结构, 共混后的结构复杂, 不能简单地将改性沥青当作一个整体。因此, 不能使用Hildebrand理论计算公式评价改性剂与基质沥青间的相容性。Sasobit的加入不仅提高了基质沥青的玻璃化转变温度, 还明显改变了基质沥青吸热峰曲线的形状, 因而与基质沥青良好相容。SBS和Sasobit复合改性剂的加入, 大大降低了改性剂与基质沥青间的相容性。

关键词 无机非金属材料, Sasobit温拌沥青, 相容性, 溶解度参数, 原子力显微镜

分类号 TB321, U214　　文章编号 1005-3093(2015)09-0707-07

Evaluation Method for Compatibility of Sasobit Warm Mix Asphalt Binder

LIU Kefei[1**] WU Chaofan[2,3]

1. College of Civil Engineering and Mechanics, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China

2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

3. Hunan Communications Research Institute, Changsha 410015, China

*Supported by Science and Technology Project of the Ministry of Housing and Urban-rural Development No. 2012-K4-18, and Key Science and Technology Project of Science and Technology Department of Hunan Province No. 2011SK2022.

Manuscript received March 10, 2015; in revised form June 8, 2015.

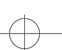
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0731)85623328, E-mail: liukefei92013@163.com

ABSTRACT The compatibility between 2 modifiers Styrene- Butadiene- Styrence Block Copolymer (SBS) and Sasobit and 70#A base asphalt was comparatively studied by means of solubility calculation, measurement of difference of segregation softening point, differential scanning calorimetry and atomic force scanning microscope. The results show that the solubility parameter can not reflect the influence of molecular weight on polymer compatibility, due to the asphalt and modifiers all have multiphase structures with high molecular weight, a complex structure should be expected for the bland of the asphalt and a modifier. The compatibility of the modified asphalt can not be simply evaluated as a whole by Hildebrand theoretical calculation formula. Adding Sasobit into base asphalt can not only increase the glass transition temperature of the base asphalt, but also change the shape of its endothermic peak curve significantly, so Sasobit has good compatibility with base asphalt. However, adding the two modifiers SBS and Sasobit can greatly reduce the compatibility between modifier and base asphalt.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, Sasobit warm mix asphalt, compatibility, solubility parameter, atomic force microscope

在众多温拌沥青技术中, Sasobit可提高和改善沥青混合料的路用性能且价格低廉, 已在较多温拌技术项目中广泛应用, 成为温拌改性沥青的主要品种之一。但是, 不同温拌剂的分子量、密度、溶解度参数

* 住房和城乡建设部科技项目2012-K4-18和湖南省科技计划重点项目2011SK2022资助。
2015年3月10日收到初稿; 2015年6月8日收到修改稿。
本文联系人: 刘克非



及其他物理、化学性质与沥青的差异较大，影响两者的相容性，最终影响温拌效果和储存稳定性等[1, 2]。

改性沥青相容性的方法，较为常用的有玻璃化转变法、显微分析法、红外光谱法和热力学方法等。这些方法，因各改性剂与基质沥青的物理力学性质不同而适用于不同的情况。Giovanni 等[3-5]研究了SBS改性剂种类、组分、接枝类型等条件变化对其与基质沥青相容性的影响，并分析了不同SBS对基质沥青使用性能和储存稳定性的影响；Sengoz 等[6-9]采用显微观测法、图像分析法、粒度分析法和性能测试法等方法研究了SBR(丁苯橡胶)、NR(天然橡胶)、CR(氯丁橡胶)、EVA(乙烯-醋酸乙烯脂共聚物)等改性剂与基质沥青间的相容性，发现用显微观测法研究改性剂与基质沥青间的相容性效果较好，混溶程度较明显；Golubev 等[10, 11]证明了原子力显微镜(AFM)测试沥青结合料微观结构与相容性的合理性，并提出了适宜的制样方法。中国现有的评价改性剂与基质沥青相容性的方法为《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中T0661-2011“聚合物改性沥青离析试验”，以离析软化点差为评价指标。这个方法因其简明且容易获得而被大量采用，但只是一个相对的表征方法。

为了定性评价Sasobit温拌改性剂与基质沥青的相容性，本文分析溶解度参数δ、相容性系数Δ和离析软化点差，研究2种不同类型改性剂(SBS和Sasobit)与基质沥青(70#A)间的理论相容性。在此基础上用差示扫描量热分析(DSC)研究Sasobit温拌沥青的玻璃化转变，采用AFM测定不同沥青结合料的形态结构，分析各改性剂与沥青间的混溶性，最终确定Sasobit温拌改性剂与基质沥青间的相容性。

1 实验方法

1.1 实验用原材料

实验用原材料包括：(1)70#A级道路石油沥青(基质沥青)；(2)以基质沥青为原料配制的SBS I-D聚合物改性沥青，主要技术指标列于表1。(3)温拌添加剂Ssobit，在温拌沥青结合料中的掺量为沥青质量的3%，可降低沥青混合料拌和成型温度20℃-30℃，基本技术指标列于表2，掺加3%Sasobit后的温拌沥青技术指标列于表1。由表1可知：70#A级石油沥青与SBS改性沥青均符合JTG F40-2004《公路沥青路面施工技术规范》的规定。

1.2 试样的制备

为了保证AFM测试得到直观反映沥青结合料纳米尺度表面性质的信息，在理论上试样应该是分散颗粒极细且均匀分布的。基于对试验结果可信度的保证，采用一次掺配法制备改性沥青样品，使用胶体磨设备(2000目)研磨加工改性沥青，使改性剂与沥青充分混融，拟定转速4500 r/min，研磨时间为4 h。详细制备工艺流程，如图1所示。

1.3 试样的表征

使用《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)中的方法测试不同沥青结合料的离析软化点。用STA 449F3型同步热分析仪分析各沥青结合料的热性能。将10 mg沥青结合料放入DSC

表1 各沥青结合料主要技术指标

Table 1 Main technical indexes of each asphalt binder

Index	70#A base asphalt	SBS modified asphalt	Sasobit warm mix asphalt
Penetration (25℃, 5 s, 100 g) / 0.1 mm	76	58	53
Penetration index PI	−0.8	0.33	0.30
Softening point $T_{R\&B}$ (not less than) / ℃	46.4	68.0	73.0
Ductility (10℃, not less than) / cm	46	63	26
Ductility (15℃, not less than) / cm	＞100	81	＞100
Density (15℃) / g•cm^{-3}	1.010	1.029	1.009

表2 Sasobit温拌添加剂基本技术指标

Table 2 Basic technical indexes of Sasobit warm mix additive

Melting point /℃	Flash point /℃	Viscosity (135℃)/Pa•s	Penetration (25℃)/0.1 mm	Penetration (65℃)/0.1 mm	Density (25℃)/(g•cm^{-3})
99	285	0.012	<1	7	0.9

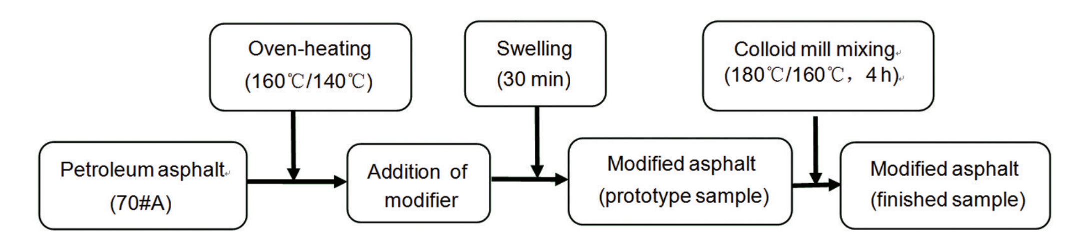


图 1 制备改性沥青的工艺流程图

Fig.1 Preparation process flow chart for modified asphalt

专用铝增锅中, 在-40℃温度平衡后以 2℃/min 的速率升温至 100℃。对一个试样的分析结束后降温至-40℃并恒温 2 h 消除热历史, 再进行下一个试样的分析。AFM 试验在 Digital Instruments-Veeco Metrology Group AFM 原子力显微镜上完成, 图像分辨率为 180×180 点, 最大扫描范围 15 μm×15 μm, 采用轻敲模式。在试验过程中用探针在试样表面寻找特征点并扫描图像, 采用系统分析软件对扫描后图像进一步分析处理, 每个试样至少扫描 8–10 个特征点[10, 11]。

2 结果和讨论

2.1 基于溶解度参数和离析软化点差评价沥青结合料的相容性研究

根据 Hildebrand 理论, 可用溶解度参数预测改性剂与溶剂之间的相容性。改性剂与基质沥青的溶解度参数相差越小其相容性系数△越小, 改性剂与沥青间的相容性越好; 改性剂的用量越大, 相容性参数△越大, 改性剂与沥青间的相容性越差。基质沥青的溶解度参数, 与各组分间比例有直接的关系[12]。各材料的基本组成和相应的溶解度参数δ列于表 3[13, 14], 其中δ的单位统一换算为法定计量单位, 即 $1 J^{1/2}/cm^{3/2} = 4.1868\times10^6 J/m^3 = 2.046 MPa^{1/2}$。

由表 3 可知: (1)SBS 的 PS 段与基质沥青中芳香分、胶质的溶解度参数较接近, PB 段则与芳香分、饱和分的溶解度参数相接近。相对于 PB 段, PS 与基质沥青的相对分子质量和极性更为接近, 且在沥青中芳香分和饱和分的含量相对较高, 因而在 SBS 与基质沥青的共混体系中 PS 段的相容性应优于 PB 段。(2)温拌添加剂 Sasobit 的主要化学成分为正构烷烃, 其材料本质为没有碳支链的饱和烃, 主要为—CH_3和—CH_2结构, 其溶解度参数值与基质沥青中的沥青质和胶质更为接近, 但其差值已超过 3 (14.30−10.93=3.37)。根据溶解度参数理论, 两者基本上属于不相容体系。

为了进一步评价各改性剂与基质沥青的相容性, 增加试验规程 T0661-2011 中的离析软化点差作为评价指标, 测试不同改性剂改性基质沥青后的各指标值, 结果列于表 4。

由表 4 可知, 2 种改性剂中, Sasobit 与基质沥青的溶解度参数δ的差值较大(4.83), SBS 较小(0.86)。按照 Hildebrand 理论, Sasobit 与基质沥青难以相容, SBS 可与基质沥青良好相容。Sasobit 温拌沥青的离析软化点差值比 SBS 改性沥青小 7.0℃, 表明温拌沥青结合料的离析软化点变异性不大, 其与基质沥青的相容性比 SBS 好。Sasobit 温拌沥青的△值远大于 SBS 改性沥青, 表现为与基质沥青完全不相容。

根据以上分析, 不应该只根据溶解度参数δ值、

表 3 各种材料的化学组成与溶解度参数

Table 3 Chemical composition and soluability parameter of each material

Material type	Chemical composition	δ value/($J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$)
70#A base asphalt	Asphaltene	10.93
	Colloid	10.93
	Aromatics	9.15
	Saturates	7.45
SBS (styrene-butadiene-styrene block copolymer)	Polystyrene (PS)	9.10
	Polybutadiene (PB)	8.40
Sasobit（solid paraffin)	N-alkanes (main components)	14.30

表4 不同改性剂与基质沥青相容性测试计算结果

Table 4 Test and calculation results for compatibility of different modifier and base asphalt

Material type	70#A base asphalt		SBS modified asphalt	Sasobit warm mix asphalt
Components	Asphaltene /%	5.21	5%SBS+ 95%70#A	3%Sasobit +97%70#A
	Colloid /%	26.39		
	Aromatics /%	48.84		
	Saturates /%	19.56		
Solubility parameter of base asphalt or modifier $\delta/(J^{1/2}\cdot cm^{-3/2})$	9.47		8.61	14.30
δ difference between base asphalt and modifier $/(J^{1/2}\cdot cm^{-3/2})$	0		0.86	4.83
Softening point /℃	46.4		68.0	73.0
Difference of segregation softening point/℃	1.3		10.3	3.3
Compatibility codfficient between base asphalt and modifier △/%	-		10.53	77.08

相容性系数△值和离析软化点差值测试结果评价改性剂与基质沥青间的相容性。其原因有: (1)Hildebrand理论只考虑了改性剂的结构单元, 没有兼顾改性剂与基质沥青间的分子量差异。(2)Hildebrand理论只考虑了分子之间的色散力, 没有考虑偶极力、氢键的作用, 只适用于非极性分子的情况[12]。(3)3参数值评定相容性结论不一致。

2.2 基于DSC的沥青结合料的相容性研究

图2和表5给出了3种沥青结合料的DSC测试结果。

DSC测试结果表明: (1)玻璃化转变温度 T_g 是判断两种聚合物共混后相容性的一种有效手段。在-40℃至100℃范围内, 基质沥青在较低的温度(-30℃- -10℃)出现玻璃化转变, 而在玻璃化温度以上很宽的温度范围内出现一个吸热峰。这主要是沥青中存在石蜡组分和环烷芳香烃结晶在高温下熔融所致。(2)SBS的加入使基质沥青的 T_g 降低, 且 T_g 后的熔融峰较为平缓, DSC曲线不再出现较陡的形状。这表明, SBS改性剂与基质沥青有较好的相容性, 沥青结合料的熔融温度升高, 在加热的过程中沥青逐渐束缚在聚合物形成的交联网络中, 使其熔融温度提高。(3)Sasobit的加入不仅使结合料的 T_g 升高, 还使 T_g 后的热熔峰提前出现。这表明, Sasobit可与基质沥青良好相容, 且相容后的温拌沥青从根

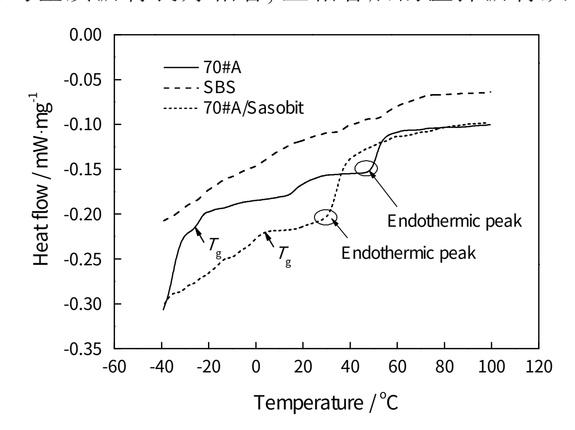


图2 各沥青结合料的DSC曲线

Fig.2 DSC curve of various asphalt binder

表5 各沥青结合料DSC特征数据结果

Table 5 DSC characteristics data of various asphalt binder

Test parameters	70#A	SBS	70#A+Sasobit
Initial temperature of change endothermic peak /℃	47.2	34.7	31.4
Peak temperature of endothermic peak /℃	58.9	43.2	54.3
Peak area /mJ	19.743	35.670	65.172
Calorific calue of endothermic peak $/mJ\cdot mg^{-1}$	1.241	2.153	6.247
Glass transition temperature T_g/℃	-8.7	-10.7	-6.5

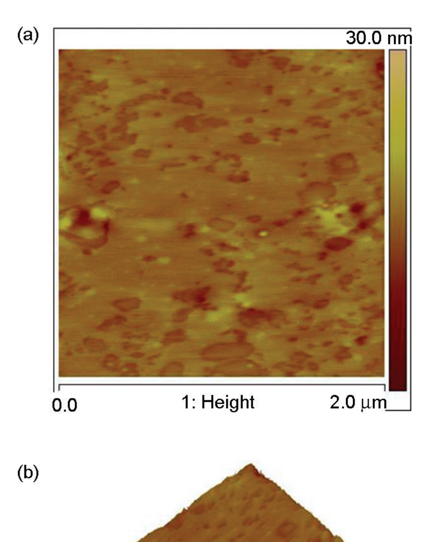
本上改变了沥青的热塑性行为, Sasobit在提高沥青T_g的同时也使其粘度降低。

2.3 基于AFM的沥青结合料的相容性研究

4种结合料70#A基质沥青、I-D级SBS改性沥青、70#A+Sasobit温拌改性沥青、SBS+Sasobit温拌改性沥青试样的AFM试验结果, 如图3−6所示。

AFM试验结果表明: (1)AFM结果中的形貌图和立体图, 均直观地反映了被测样品表面的平整度(或粗糙度)。在4种沥青结合料中, 70#A基质沥青未添加外加剂, 其表面形态最为光滑, 少量细微坑槽的分布较为均匀, Z轴上的平均高度约为5.2 nm。(2)在胶体磨的高速剪切作用下SBS与基质沥青形成均匀而稳定的立体网络体系, 实现了均匀共混(图4a)。虽然其中也有个别相对较大的聚合物颗粒(图4b中高亮区域), 但是整体上SBS在基质沥青中的分散程度较高, Z轴上的平均高度约为7.5 nm, 最大高度不超过20 nm。(3)与SBS相比, Sasobit在一定温度(120左右℃)下熔于沥青, 因此经胶体磨高速剪切后的70#A+Sasobit温拌沥青结合料表观形貌较为光滑、平整(图5), Z轴上的立体高度相对较小(平均约为6.2 nm)。

SBS+Sasobit温拌沥青结合料的表面则较为粗糙, 不仅坑槽凹凸不平, 排布也疏密不均(图6), Z轴上的平均高度为27.4 nm, 最大高度约为50 nm。这表明, SBS改性剂与Sasobit温拌剂同时加入到基质



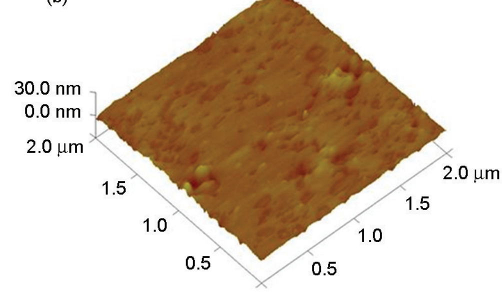
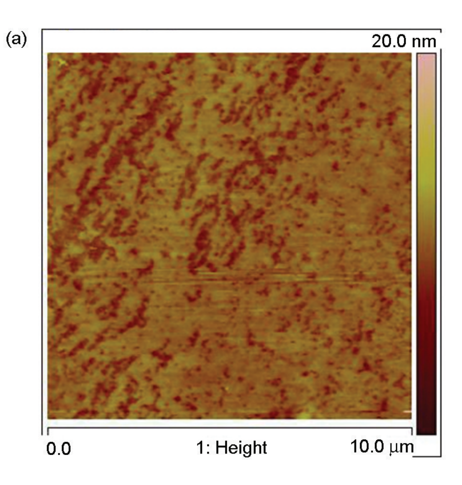


图3 70#A基质沥青的AFM图像

Fig.3 AFM images of 70#A base asphalt (a) micrograph of 5# point, (b) stereogram of 5# point



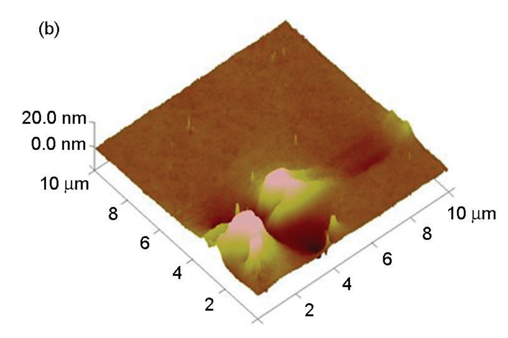
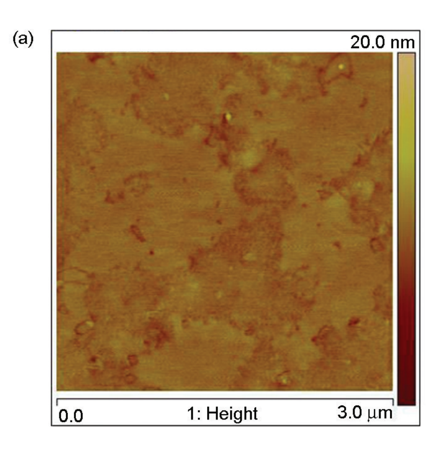


图4 SBS改性沥青的AFM图像

Fig.4 AFM images of SBS modified asphalt (a) micrograph of 3# point, (b) stereogram of 9# point



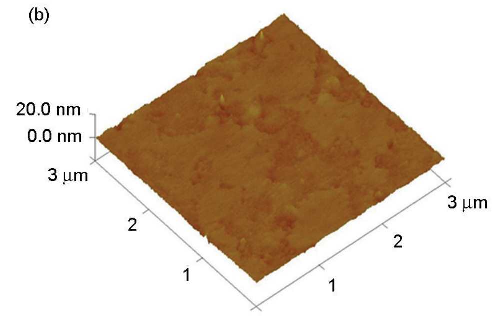
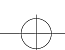
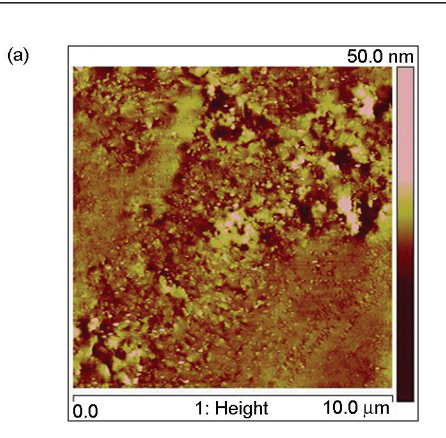


图5 70#A+Sasobit温拌沥青AFM图像

Fig.5 AFM images of 70#A + Sasobit warm mix asphalt (a) micrograph of 6# point, (b) stereogram of 6# point





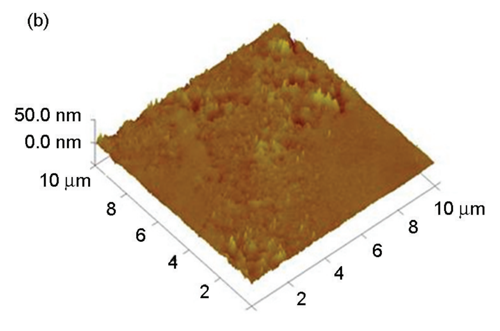


图6 SBS+ Sasobit 温拌沥青AFM图像

Fig.6 AFM images of SBS+ Sasobit warm mix asphalt (a) micrograph of 7# point, (b) stereogram of 7# point

沥青中明显增大了共混颗粒的粒径大小并提高了分散程度, 因而其结合料粘度大于70#A+Sasobit温拌沥青结合料, 相容性也比70#A+Sasobit温拌沥青结合料低得多。

SBS是通过高速剪切实现其与熔融基质沥青间的混熔的, 在冷却后的SBS改性沥青中短基PS体以微区形式聚集在一起均匀分散于PB相之间, 起固定链段、硫化增强、物理交联和防止冷硫的作用。因此, 聚合体的相容特征由改性沥青的整体质量控制。也就是, SBS可与基质沥青良好相容是由其化学结构与极性决定的。

但是, 当改性沥青中聚合物改性剂浓度较低时芳香烃和饱和烃已足够使基质沥青中的大分子结构充分胀熔而不降低沥青微团结构的稳定性, 胶质和沥青质则进一步稳定富聚合相而避免产生相分离; 当改性沥青中聚合物改性剂浓度较高(大量文献建议取临界值为5%)[3]时大量的芳香烃从低分子饱和烃中分离出来, 导致沥青胶团的胶质结构稳定性逐渐丧失, 最终沉淀为高密度的基底相。本文试验中SBS+ Sasobit 温拌沥青的SBS和Sasobit含量分别为沥青质量的5%和3%, 改性沥青中聚合物含量已达到8%, 因此其相容性较差。

综上所述, 根据AFM试验分析可从微观角度评价各改性剂与基质沥青间的相容性: 改性剂SBS和Sasobit均可与基质沥青良好相容, 复合改性剂的加入大大降低了添加剂与基质沥青的相容性, 因此在实际应用中应该尽量减少SBS改性剂与Sasobit温拌剂的复合掺配。

3 结　论

1. 溶解度参数δ不能体现分子量对聚合物相容性的影响, 且沥青和某些改性剂均为高分子量的多相结构, 共混后的结构较为复杂, 不能简单地将改性沥青当作一个整体而采用Hildebrand理论计算公式评价改性剂与基质沥青间的相容性。

2. 在SBS改性沥青中聚苯乙烯的加入使基质沥青发生了较为明显的溶胀反应, 在改变沥青结合料T_g的同时也改变了沥青吸热峰曲线的形状。根据离析软化点差和AFM试验结果可确定: SBS与基质沥青为两相相容体系, 且相容性良好。

3. 添加Sasobit不仅提高基质沥青的T_g, 还明显改变基质沥青吸热峰曲线的形状。Sasobit与基质沥青为两相相容体系, 且相容性良好。

参 考 文 献

1 Wu C F, Zeng M L, Effects of additives for warm mix asphalt on performance grades of asphalt binders, Journal of Testing and Evaluation, **40**(2), 272(2012)

2 WU Chaofan, ZENG Menglan, WANG Maowen, XIA Yang, Determination of the mixing and compaction temperatures for warm mix asphalt with Sasobit, Journal of Hunan University (Natural Science), **37**(8), 2(2010)
(吴超凡, 曾梦澜, 王茂文, 夏　漾, 添加Sasobit温拌沥青混合料的拌和与压实温度确定, 湖南大学学报 (自然科学版), **37**(8), 2 (2010))

3 P. Giovanni, M. Antonio, B. Dario, Effect of composition on the properties of SEBS modified aasphalts, European Polymer Journal, **42**, 1113(2006)

4 F. Q. Dong, W. Z. Zhao, Y. Z. Zhang, Influence of SBS and asphalt on SBS dispersion and the performance of modified asphalt, Construction and Building Materials, **62**, 5(2014)

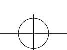
5 H. Y. Fu, L. D. Xie, D. Y. Dou, Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer, Construction and Building Materials, **21**, 1533(2007)

6 B. Sengoz, G. Isikyakar, Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen, Construction and Building Materials, **22**, 1905(2008)

7 B. Sengoz, A. Topal, G. Isikyakar, Morphology and image analysis of polymer modified bitumens, Construction and Building Materials, **23**, 1990(2009)

8 A. Khadiyar, A. Kavussi, Rheological characteristics of SBR and NR polymer modified bitumen emulsions at average pavement temperatures, Construction and Building Materials, **47**, 1102(2013)

9 J. Q Zhu, A. Birgisson, N. Kringos, Polymer modification of bitu-



men: advances and challenges, European Polymer Journal, **54**, 36 (2014)

10 Y. A. Golubev, O. V. Kovaleva, N. P. Yushkin, Observations and morphological analysis of supermolecular structure of natural bitumen by atomic force microscopy, Fuel, **87**, 36(2008)

11 X. K. Yu, N. A. Burnham, R. B. Mallick, A systematic AFM-based method to measure adhesion differences between micron-sized domains in asphalt binders, Fuel, **113**, 446(2013)

12 FANG Yang, GUO Li, LI Zhihui, Determination of indicator parameters of compatibility properties of mixture comprising SBS modifier and matrix asphalt, Petroleum Asphalt, **24**(2), 16(2010)
(方　杨, 郭　莉, 李智慧, SBS与基质沥青相容性指标的研究, 石油沥青, **24**(2), 16(2010))

13 RAN Qisheng, The solubility of sodium aluminosilicate hydrate in caustic soda solution, Foreign Light Metal, (4), 4(1966)
(冉启盛, 铝硅酸钠水合物在苛性钠溶液中的溶解度, 国外轻金属, (4), 4(1966))

14 LV Ya, YAN Kai, SUN Lei, n-Alkanes deposition from diesels by three–dimensional solubility parameters sphere model, Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), **36**(6), 758(2010)
(吕　涯, 闫　凯, 孙　磊, 应用三维溶解度参数球形模型研究柴油中正构烷烃的分离, 华东理工大学学报(自然科学版), **36**(6), 758 (2010))

